

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Veronique ROULIER, et al

SERIAL NUMBER: NEW U.S. PCT APPLICATION (based on PCT/FR99/02361)

FILED: HERewith

FOR: STABLE OIL-IN-WATER EMULSION, PROCESS FOR MANUFACTURING IT AND  
ITS USE IN COSMETICS AND DERMATOLOGY

**REQUEST FOR CONSIDERATION OF DOCUMENTS  
CITED IN INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that applicant(s) request that the Examiner consider the documents cited in the International Search Report according to MPEP §609 and so indicate by a statement in the first Office Action that the information has been considered. When the Form PCT/DO/EO/903 indicates both the search report and copies of the documents are present in the national stage file, there is no requirement for the applicant(s) to submit them (1156 O.G. 91 November 23, 1993).

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618

William E. Beaumont  
Registration No. 30,996

Fourth Floor  
1755 Jefferson Davis Highway  
Arlington, Virginia 22202  
(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)



## PCT

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire 0A98245/CR	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 99/ 02361	Date du dépôt international (jour/mois/année) 04/10/1999	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 08/10/1998
Déposant L'OREAL et al.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

**1. Base du rapport**

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

**4. En ce qui concerne le titre,**

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

**5. En ce qui concerne l'abrégé,**

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

**6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°**

suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

de Internationale No

PCT/FR 99/02361

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A61K7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 693 733 A (L'OREAL) 21 janvier 1994 (1994-01-21) page 3, ligne 12 -page 7, ligne 21; revendications 1-14 -----	1-4, 6-11

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 décembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/12/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fouquier, J-P



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

PCT/FR 99/02361

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2693733 A	21-01-1994	AU 670448 B	18-07-1996
		AU 4573293 A	14-02-1994
		CA 2140454 A	03-02-1994
		DE 69304705 D	17-10-1996
		DE 69304705 T	23-01-1997
		EP 0650352 A	03-05-1995
		ES 2091625 T	01-11-1996
		WO 9402120 A	03-02-1994
		JP 7509177 T	12-10-1995
		US 5798108 A	25-08-1998
<hr/>			





①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 693 733

②1 N° d'enregistrement national :

92 08870

⑤1 Int Cl<sup>5</sup> : C 08 J 3/03, A 61 K 7/06, 7/42, 7/48, B 01 F 3/08C 08 L  
91:06, 33:02

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.07.92.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 21.01.94 Bulletin 94/03.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société Anonyme dite : L'OREAL —  
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Nadaud Jean-François et Sebillotte  
Laurence.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Bureau D.A. Casalonga - Josse.

⑤4 Composition cosmétique sous forme d'émulsion triple eau/huile/eau gélifiée.

⑤7 L'invention concerne une émulsion triple eau/huile/eau  
gélifiée comportant:

(A) une phase grasse comprenant au moins une cire de  
point de fusion égal ou supérieur à 60°C, constituant avec  
une phase aqueuse, l'émulsion primaire E/H;

(B) une huile de dilution;

(C) une phase aqueuse externe continue gélifiée, com-  
prenant au moins un gélifiant à chaîne grasse du type co-  
polymère acide ou anhydride d'acide carboxylique monoé-  
thylénique en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>/ester acrylique à chaîne grasse;

émulsion triple dans laquelle la quantité de phase grasse  
provenant de l'émulsion E/H est comprise entre 1 et 30% et  
la quantité de cire(s) de point de fusion égal ou supérieur à  
60°C, est comprise entre 0,2 et 10%, sur la base du poids  
total de l'émulsion triple.

L'émulsion triple selon l'invention peut servir de support  
à des compositions cosmétiques ou dermatologiquement  
actives pouvant être utilisées sur la peau ou les cheveux.

FR 2 693 733 - A1



Composition cosmétique sous forme d'émulsion triple eau/huile/eau gélifiée.

5 La présente invention concerne une composition cosmétique ou dermatologique se présentant sous forme d'une émulsion triple eau/huile/eau gélifiée, son procédé de préparation et ses applications dans les domaines cosmétique et dermatologique.

10 Depuis de nombreuses années, on utilise, notamment dans le domaine de la cosmétique, des émulsions dans les produits de traitement cosmétique de la peau. Ces émulsions sont généralement des émulsions huile-dans-eau (H/E) ou eau-dans-huile (E/H).

15 Des émulsions triples du type E/H/E ou encore H/E/H sont également utilisées en cosmétique ou en dermatologie. De telles émulsions présentent toutefois de nombreux problèmes lors de leur fabrication ou encore des problèmes de stabilité dans le temps, et notamment lorsqu'on introduit dans ces émulsions des substances actives qui peuvent avoir tendance à déstabiliser les émulsions préparées.

20 La demande de brevet EP-A-0345075 (UNILEVER) décrit des émulsions triples E/H/E dans lesquelles la phase externe continue est gélifiée et qui contiennent un agent de pression osmotique dans la phase aqueuse interne, cet agent attirant l'eau de la phase externe à travers la phase huileuse. Le procédé de préparation de ces émulsions gélifiées consiste à disperser une émulsion eau-dans-huile, dont la phase aqueuse contient un agent de pression osmotique, dans une solution d'un agent gélifiant, du type polysaccharide, gélatine, ou autre protéine. Ces émulsions présentent toutefois des inconvénients. La différence de pression osmotique entre la phase aqueuse interne et la phase aqueuse externe provoque une fuite d'eau de la phase aqueuse externe vers la phase aqueuse interne, donc un gonflement des globules aqueux internes, et une concentration élevée en gélifiant dans la phase aqueuse externe aboutissant à un produit trop gélatineux.

35 La demande de brevet EP-A-0281394 (RICHARDSON VICKS) se rapporte à une émulsion H/E/silicone. Il s'agit d'une émulsion très particulière, obtenue par introduction d'une émulsion H/E classique

dans une phase huileuse siliconée qui constitue la phase huileuse externe. Cette émulsion contient différents agents tensio-actifs jouant le rôle d'émulsifiants dans l'émulsion H/E.

5 Or, il est connu que l'utilisation d'une quantité importante d'agents tensio-actifs dans une émulsion à usage cosmétique peut provoquer des réactions cutanées du type allergie ou irritation.

Il faut donc chercher à minimiser les quantités d'agents tensio-actifs tout en ne déstabilisant pas l'émulsion.

10 La demanderesse a réussi à surmonter les difficultés, tant au plan technique qu'au plan cosmétique, liées aux émulsions triples de l'état de la technique et à obtenir une émulsion triple possédant une texture originale, des propriétés cosmétiques intéressantes ainsi qu'une bonne stabilité, sans comporter de tensio-actif dans la phase externe.

15 L'émulsion triple, selon l'invention, est une émulsion eau/huile/eau gélifiée (E/H/E), dans laquelle l'émulsion primaire eau/huile est distribuée de façon homogène avec des globules de taille comprise entre 0,5 et 50  $\mu\text{m}$ , ce qui lui confère un aspect lisse et brillant. L'émulsion triple selon l'invention est en outre gélifiée, onctueuse, fraîche, douce, non grasse et stable.

20 L'invention a donc pour objet une émulsion triple présentant les caractéristiques définies ci-après.

Un autre objet de l'invention est constitué par le procédé de préparation d'une telle émulsion.

25 L'invention a également pour objet l'utilisation cosmétique ou dermatologique d'une telle émulsion.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

L'émulsion triple eau/huile/eau gélifiée conforme à l'invention, est essentiellement caractérisée par le fait qu'elle comporte :

30 (A) une phase grasse comprenant au moins une cire de point de fusion égal ou supérieur à 60°C, constituant avec une phase aqueuse l'émulsion primaire E/H;

(B) une huile de dilution;

35 (C) une phase aqueuse externe continue gélifiée comprenant au moins un gélifiant à chaîne grasse du type copolymère acide ou

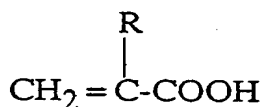
anhydride d'acide carboxylique monoéthylénique en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>/ester acrylique à chaîne grasse;

émulsion triple dans laquelle la quantité de phase grasse provenant de l'émulsion E/H est comprise entre 1 et 30% et la quantité de cire(s) de point de fusion égal ou supérieur à 60°C est comprise entre 0,2 et 10%, sur la base du poids total de l'émulsion triple.

La phase aqueuse externe continue gélifiée de l'émulsion triple E/H/E selon l'invention comprend de l'eau et un gélifiant à chaîne grasse du type copolymère d'un acide carboxylique monoéthylénique comportant 3 à 6 atomes de carbone (ou son anhydride) et d'un ester acrylique à chaîne longue.

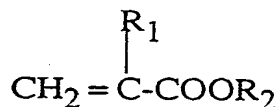
Ce type de copolymère acrylique hydrosoluble, éventuellement réticulé, qui sera appelé par la suite "gélifiant à chaîne grasse", est décrit dans EP-A-0268164. Dans ce copolymère, la proportion d'acide monomère est, de préférence, de 90 à 98% en poids et la proportion d'ester monomère est, de préférence, de 10 à 2% en poids.

L'acide monomère a pour formule :



formule dans laquelle R représente H, un halogène, OH, un radical lactone ou lactame, un groupe -C≡N, ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. Les monomères acides préférés sont l'acide acrylique et l'anhydride maléique.

L'ester monomère a pour formule :



formule dans laquelle :

R<sub>1</sub> est H, méthyle ou éthyle, et

R<sub>2</sub> est un radical alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>, ou oxyalkylène en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>. Les radicaux alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub> sont préférés. Parmi les esters monomères que l'on préfère, on peut citer : les acrylates et méthacrylates de décyle, lauryle, stéaryle, béhényle et mélissyle.

Les copolymères utilisés selon l'invention sont, au moins pour

certain d'entre eux, distribués dans le commerce; ils sont, par exemple, commercialisés sous les dénominations PEMULEN et CARBOPOL 1342 par la Société GOODRICH.

5 La phase aqueuse externe continue gélifiée peut en outre comprendre d'autres constituants, tels que d'autres gélifiants du type polymères carboxyvinyliques, comme ceux vendus sous les dénominations CARBOPOL 980 ou 942 ou 950, etc., par la Société GOODRICH, polyméthacrylates de glycéryle vendus par la Société GUARDIAN sous la dénomination LUBRAJEL, carraghénanes tels  
10 que le produit vendu par la Société SANOFI sous la dénomination SATIAGEL K80 (D. Galactopyrannose sulfate), gommes de xanthane telles que le produit xanthane/polysaccharides comprenant des unités de glucose/mannose/acide glucuronique (40/30/30), vendu par la Société KELCO sous la dénomination Keltrol.

15 La phase aqueuse externe peut contenir également des glycols et des neutralisants tels que la triéthanolamine ou l'hydroxyde de sodium. Elle peut aussi contenir des agents conservateurs, des colorants, des parfums, des actifs, des filtres solaires et des hydratants tels que la glycérine.

20 L'émulsion primaire eau-dans-huile (E/H) utilisée dans l'émulsion triple E/H/E selon l'invention, comprend un taux important, supérieur à 35 % en poids, de phase grasse contenant au moins une cire de point de fusion égal ou supérieur à 60°C et une phase aqueuse, ainsi qu'un ou plusieurs émulsionnants.

25 Les émulsionnants contenus dans l'émulsion primaire E/H selon l'invention, peuvent être choisis parmi les tensio-actifs suivants :

- *Les tensio-actifs anioniques* tels que les sels d'acides gras (par exemple sels métalliques ou sels organiques tels que les sels d'amines); ces acides gras ont par exemple 12 à 18 atomes de carbone et peuvent comporter une double liaison comme dans le cas de l'acide oléique. On peut citer par exemple le NOREMULSOL G5 vendu par la  
30 Société VERLEY (distéarate d'aluminium/acide stéarique/sulfate de sodium/39/56/5), l'ALLUGEL 44 M vendu par la Société BARLOCHER (stéarate d'aluminium).

35 Les autres tensio-actifs anioniques sont les sels alcalins ou sels de

bases organiques des acides alkylsulfuriques et alkylsulfoniques ayant 12 à 18 atomes de carbone, des acides alkylarylsulfoniques dont la chaîne alkyle contient de 6 à 8 atomes de carbone, les éthers-sulfates, en particulier les produits de sulfatation des alcools gras et alkylphénols polyalcoxylés dans lesquels la chaîne aliphatique comporte de 6 à 20 atomes de carbone et la chaîne polyalcoxylée de 1 à 30 motifs oxyalkylènes dont oxyéthylène, oxypropylène ou oxybutylène.

- *Les tensio-actifs non-ioniques* sont principalement des tensio-actifs polyalcoxylés et/ou polyglycérolés. Ce sont notamment des dérivés polyoxyéthylénés, éventuellement polyoxypropylénés. Font partie de cette catégorie les acides gras ou les amides d'acides gras polyalcoxylés et/ou polyglycérolés. Ce sont des matières premières vendues par exemple sous la dénomination MYRJ par la Société ATLAS ou PROTEGIN vendues par la Société GOLDSCHMIDT. Lorsque le polyol est le sorbitol, on peut citer les produits vendus sous la dénomination TWEEN ou ARLACEL par la Société ICI. Les alcools gras ou les alkylphénols polyalcoxylés et/ou polyglycérolés sont vendus par la Société ATLAS sous la dénomination BRIJ.

Les autres tensio-actifs non-ioniques sont les alcanediols ou alcènediols -1,2 ou -1,3 polyalcoxylés, les alkyléthers d'alcanediols ou alcènediols -1,2 ou 1,3 polyalcoxylés et/ou polyglycérolés.

Les acides ou alcools gras, éventuellement insaturés, ont 12 à 24 atomes de carbone, la chaîne alkyle des alkylphénols a 6 à 16 atomes de carbone, les alcanediols ou alcènediols ont de 9 à 24 atomes de carbone, la chaîne alkyle des alkyléthers a de 4 à 20 atomes de carbone et le nombre de motifs oxyalkylène ou de motifs (CH<sub>2</sub>CHOH CH<sub>2</sub>O) peut aller de 2 à 40.

On peut y ajouter des *co-émulsionnants* pouvant être des lécithines hydrogénées, ou non, ou des *stabilisants* comme les sels minéraux tels que le sulfate de magnésium, le chlorure de sodium.

*Les cires de température de fusion supérieure à 60°C* sont par exemple des cires fossiles dont l'ozokérite, la cire de montan, des cires d'origine animale dont la cire d'abeille ou des cires d'origine végétale dont la cire de candellila et la cire de carnauba.

On peut y ajouter *des cires de température de fusion inférieure à*

60°C telles que les cires minérales dont les cires microcristallines, la paraffine, la vaseline, les cires d'origine animale dont le spermaceti, la lanoline et ses dérivés (alcool de lanoline, lanoline hydrogénée, lanoline hydroxylée, lanoline acétylée, acides gras de lanoline, alcool de lanoline acétylée).

On peut également ajouter dans la phase grasse de l'émulsion primaire, *des huiles hydrogénées* concrètes à 25°C telles que l'huile de ricin hydrogénée, le suif hydrogéné, et les esters gras concrets à 25°C tels que le monomyristate de propylèneglycol, le myristate de myristyle.

*Les huiles* susceptibles d'être utilisées dans l'émulsion primaire sont les huiles minérales telles que l'huile de paraffine, l'huile de vaseline et les huiles minérales ayant un point d'ébullition entre 300 et 400°C; les huiles d'origine animale telles que le perhydrosqualène; les huiles végétales telles que l'huile d'amande douce, l'huile de calophyllum, l'huile de palme, l'huile de noyau d'abricot, l'huile d'avocat, l'huile de jojoba, l'huile d'olive, l'huile de ricin, les huiles de germes de céréales; les huiles synthétiques comme les esters d'acides gras tels que l'huile de purcellin, le myristate de butyle, le myristate d'isopropyle, le myristate de cétyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le stéarate d'hexadécyle, le stéarate d'isopropyle, le stéarate d'octyle, le stéarate d'isocétyle, l'oléate de décyle, le laurate d'hexyle, le dicaprylate de propylèneglycol; les esters dérivés d'acide lanolique tels que le lanolate d'isopropyle, le lanolate d'isocétyle; d'autres huiles telles que les acétylglycérides, les octanoates et décanoates d'alcool et de polyalcools tels que ceux de glycol et de glycérol, les ricinoléates d'alcools et de polyalcools tels que ceux de cétyle.

L'émulsion primaire peut contenir aussi *des alcools gras* tels que l'alcool oléique, l'alcool isostéarique, l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'octyldodécanol.

La phase grasse de l'émulsion primaire E/H peut en outre contenir des additifs lipophiles habituellement utilisés en cosmétique, par exemple des substances actives et des filtres solaires.

La phase aqueuse de l'émulsion primaire E/H comprend de l'eau

et peut contenir un hydratant tel que la glycérine, un polyol tel que le propylèneglycol, l'hexylèneglycol, le dipropylèneglycol, le 1,3-butylèneglycol. Elle peut aussi contenir les additifs habituels tels que conservateurs, parfums, colorants, ainsi que des actifs et filtres solaires.

On dilue l'émulsion primaire avec une huile citée ci-dessus avant de la disperser dans la phase aqueuse externe continue gélifiée, pour obtenir l'émulsion triple finale stable.

En procédant de la sorte, la taille des globules de l'émulsion triple est comprise entre 0,5 et 50  $\mu\text{m}$ .

L'émulsion triple de la présente invention contient 0,02 à 0,7% en poids d'émulsionnant(s) E/H, 0,2 à 10% en poids de cire(s) de point de fusion égal ou supérieur à 60°C, 5 à 20% en poids d'huile(s), 0,5 à 20% en poids de cire(s) à point de fusion inférieur à 60°C, 0,1 à 3% en poids de gélifiant à chaîne grasse, des neutralisants (triéthanolamine, hydroxyde de sodium), ainsi que les coémulsionnants de l'émulsion primaire indiqués ci-dessus, et éventuellement des substances actives cosmétologiques ou dermatologiques, ainsi que d'autres adjuvants habituellement utilisés en cosmétique tels que des agents conservateurs, des colorants, des parfums, des hydratants, des filtres solaires, le complément étant constitué par de l'eau.

L'invention a également pour objet le procédé de préparation d'une émulsion triple selon l'invention.

On prépare, dans un premier temps, l'émulsion primaire eau-dans-huile en ajoutant une phase aqueuse à la phase grasse pour l'obtention d'une émulsion E/H.

Dans un deuxième temps, on dilue l'émulsion primaire ainsi obtenue, avant sa dispersion dans la phase aqueuse gélifiée, avec une huile telle que citée ci-dessus qui peut être identique à ou différente de celle utilisée dans l'émulsion primaire.

Dans un troisième temps, on réalise l'émulsion triple par addition de l'émulsion primaire ainsi diluée avec une huile, à une seconde phase aqueuse gélifiée qui constitue la phase aqueuse externe de l'émulsion.

Comme déjà indiqué ci-dessus, les compositions sous forme



d'émulsion triple conformes à l'invention, présentent des propriétés cosmétiques particulièrement remarquables, notamment au niveau du toucher et de l'aspect, ce qui permet de les utiliser comme bases pour appliquer les substances actives cosmétiques sur la peau.

5 L'introduction dans la phase aqueuse interne et/ou externe et/ou dans la phase huileuse de substances actives, permet de nombreuses utilisations d'une telle émulsion triple.

Ces émulsions peuvent notamment être utilisées dans des produits de soin du visage pour peaux sèches ou peaux grasses. Pour la  
10 réalisation de produits pour peaux sèches, on peut introduire dans l'une quelconque des deux phases aqueuses, des substances actives hydrosolubles hydratantes telles que par exemple la glycérine, le propylèneglycol, le sorbitol, la proline, l'acide pyrrolidone carboxylique et ses dérivés, l'urée, le collagène hydrolysé, le gel  
15 d'Aloe Vera, l'acide hyaluronique et ses dérivés, le hyaluronate de diméthylsilanol et l'allantoïne.

Des produits de traitement pour peaux grasses sont obtenus en introduisant dans l'une quelconque des deux phases aqueuses, des substances actives hydrosolubles telles que la provitamine B5 qui est  
20 utilisée comme adoucissant ou un antibactérien tel que le transthiolane diol 3,4-S-dioxyde.

Les émulsions selon l'invention peuvent également être utilisées comme produits démaquillants ou de nettoyage pour le visage sous forme de crèmes, de laits ou de masques par exemple, ou comme  
25 produits de maquillage par incorporation de charges ou de pigments.

Ces émulsions peuvent aussi être utilisées comme produits solaires par introduction de filtres.

Comme filtres solaires hydrosolubles pouvant être introduits dans la phase aqueuse interne et/ou externe, on peut utiliser par exemple  
30 l'acide 2-hydroxy 4-méthoxy benzophénone 5-sulfonique vendu sous la dénomination UVINUL MS 40 par la Société BASF. Comme filtres solaires liposolubles à introduire dans la phase huileuse, on peut utiliser par exemple le paraméthoxycinamate de 2-éthylhexyle vendu sous la dénomination PARSOL MCX par la Société GIVAUDAN ou  
35 la 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone vendue sous la dénomination

UVINUL M 40 par la Société BASF.

Les émulsions selon l'invention peuvent également être utilisées dans la préparation de produits après-solaires contenant par exemple en tant qu'agents actifs apaisants, la vitamine F et les hydratants cités plus haut.

On peut aussi, en introduisant des substances actives amincissantes hydrosolubles ou liposolubles respectivement dans l'une des deux phases aqueuses ou dans la phase grasse, obtenir des produits amincissants.

Parmi les substances actives amincissantes hydrosolubles, on peut citer les dérivés de xanthine tels que la caféine, la théobromine, la théophylline, la L-carnitine, le chlorhydrate de diméthylaminoéthyl théophylline, les dérivés de silicium du type méthylsilanol théophyllinacétatealginat ou des dérivés végétaux tels que des extraits hydroglycoliques de lierre grimpant, d'algue brune, de pensée sauvage fraîche. Parmi les substances actives amincissantes liposolubles, on peut citer le nicotinate de DL-alpha-tocophérol, l'extrait huileux de racine de ginseng (*Panax ginseng*), l'extrait huileux de lierre grimpant (*Hedera Helix*), l'extrait huileux de fleurs sèches d'arnica (*Arnica Montana* L), l'extrait huileux d'algue (*Fucus Vesiculosus*).

On peut également obtenir des produits de soin corporel en introduisant des hydratants cités précédemment et des huiles végétales ou minérales, ainsi que des produits capillaires utilisés par exemple pour lisser les cheveux en introduisant des filtres solaires pour protéger les cheveux du rayonnement UV.

Les émulsions triples de l'invention peuvent également être utilisées comme produits pour jambes lourdes contenant comme actifs hydrosolubles le ginkgo biloba, le mélilot ou le ruscus et des huiles classiques comme émollients.

Les exemples suivants sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLES DE FORMULATIONEXEMPLE 1CREME DE SOIN DU VISAGE (E/H/E)

5

**PHASE A (E/H)**

	* HUILE DE VASELINE	2,7	g
	* VASELINE BLANCHE	2	g
	- LANOLINE (SOCIETE STELLA)	0,8	g
10	- CIRE D'ABEILLE PURE	1,05	g
	* NOREMULSOL G5 <sup>R</sup> (Tensio-actif anionique) (SOCIETE VERLEY)	0,1	g
	- CHOLESTEROL	0,08	g
	- LECITHINE	0,06	g
15	- LECITHINE HYDROGENEE	0,07	g
	- EAU	3,14	g

**PHASE B**

20	* PURCELLIN LIQUIDE HUILE 2/066210 <sup>R</sup> (SOCIETE DRAGOCO)	10	g
----	--	----	---

**PHASE C**

	* CARBOPOL 1342 <sup>R</sup> (SOCIETE GOODRICH)	0,6	g
	* TRIETHANOLAMINE	0,6	g
25	* GLYCERINE	3	g
	- CONSERVATEURS, PARFUMS,		
	- COLORANTS	qs	
	- EAU DISTILLEE	qsp	100 g

30 \* cf annexe décrivant les matières premières.

Pour préparer l'émulsion triple, on prépare la phase A, puis on y ajoute la phase B et on disperse le mélange obtenu dans la phase C.

Un panel de 34 femmes a jugé la crème agréable, confortable, de texture originale, peu grasse et douce.

EXEMPLE 2LAIT DE SOIN DU CORPS (E/H/E)**PHASE A (E/H)**

5	* HUILE DE VASELINE	1,61	g
	* VASELINE BLANCHE	1,2	g
	- OZOKERITE	0,63	g
	* NOREMULSOL G5 <sup>R</sup> (Tensio-actif anionique)	0,06	g
10	- LECITHINE	0,04	g
	- LECITHINE HYDROGENEE	0,04	g
	- EAU	3,21	g

**PHASE B**

15	* HUILE DE VASELINE	10	g
----	---------------------	----	---

**PHASE C**

	* PEMULEN TR2 <sup>R</sup> (SOCIETE GOODRICH)	0,5	g
	* GLYCERINE	5	g
20	* TRIETHANOLAMINE	0,5	g
	- CONSERVATEURS, PARFUMS,		
	- COLORANTS	qs	
	- EAU DISTILLEE	qsp	100 g

25 Pour préparer l'émulsion triple, on prépare la phase A, on la dilue dans la phase B, puis on la disperse dans la phase C.

L'émulsion triple se présente sous forme d'un lait fluide, brillant, onctueux et frais.

EXEMPLE 3CREME DE SOIN DU CORPS AMINCISSANTE (E/H/E)**PHASE A (E/H)**

5	* HUILE DE VASELINE	1,7	g
	- OZOKERITE	1,2	g
	- CIRE DE CARNAUBA	1	g
	* VASELINE BLANCHE	2,5	g
10	* NOREMULSOL G5 <sup>R</sup> (Tensio-actif anionique)	0,12	g
	- LECITHINE	0,18	g
	- EAU	3,3	g

**PHASE B**

15	- HUILE D'AMANDE DOUCE	10	g
----	------------------------	----	---

**PHASE C**

	* PEMULEN TR1 <sup>R</sup> (SOCIETE GOODRICH)	0,6	g
	* CAFEINE	0,5	g
20	* TRIETHANOLAMINE	0,6	g
	- CONSERVATEURS, COLORANTS	qs	
	- PARFUMS, ANTIOXYDANTS	qs	
	- EAU DISTILLEE	qsp	100 g

25 Pour préparer l'émulsion triple, on prépare la phase A, on la dilue dans la phase B, puis on disperse la préparation obtenue dans la phase C.

On obtient une crème fraîche qui s'étale et pénètre bien et qui permet le massage.

EXEMPLE 4MASQUE POUR LE SOIN DU VISAGE (E/H/E)**PHASE A (E/H)**

5	- PROTEGIN X (Tensio-actif non-ionique) (SOCIETE GOLDSCHMIDT)	1,9	g
	- ALLUGEL 44 M (Tensio-actif anionique) (SOCIETE BARLOCHER)	0,05	g
10	- OZOKERITE	1,4	g
	* VASELINE BLANCHE	2,5	g
	- SULFATE DE MAGNESIUM	0,04	g
	* GLYCERINE	0,3	g
	- EAU	3,81	g

**15 PHASE B**

	- HUILE DE NOYAU D'ABRICOT	10	g
--	----------------------------	----	---

**PHASE C**

20	* CARBOPOL 1342 R (SOCIETE GOODRICH)	0,7	g
	* GLYCERINE	3	g
	- HYDROXYDE DE SODIUM	0,6	g
	- CONSERVATEURS, COLORANTS	qs	
	- PARFUMS, ANTIOXYDANTS	qs	
25	- EAU DISTILLEE	qsp	100 g

Pour préparer l'émulsion triple, on prépare la phase A, on la dilue dans la phase B, puis on disperse l'ensemble dans la phase C.

On obtient une crème gélifiée qui, en application sur le visage, donne un masque hydratant que l'on peut enlever au bout de 5 à 10 minutes.

30

ANNEXE - MATIERES PREMIERES

5	GLYCERINE PUR CODEX <sup>R</sup> Société STEARINERIE DUBOIS	: Glycérine
	CARBOPOL 980 <sup>R</sup> Société GOODRICH	: Polymère carboxyvinyle synthétisé dans le mélange acétate d'éthyle/cyclohexane
10	TRIETHANOLAMINE à 99% <sup>R</sup> Société B.P.	: Triéthanolamine
15	SATIAGEL K 80 <sup>R</sup> Société SANOFI	: Carraghénane pur (D-galactopyrannose sulfate) (Dénomination CTFA : Carrageenan)
	KELTROL <sup>R</sup> Société KELCO	: Xanthane/polysaccharides : glucose/mannose/acide glucuronique (40/30/30)
20	LUBRAJEL MS <sup>R</sup> Société GUARDIAN	: Polyméthacrylate de glycéryle, glycérine, propylèneglycol, eau (3% / 47% / 1% / 48,8%)
25	PURCELLIN LIQUIDE HUILE 2/066210 - Société DRAGOGO	: Myristate d'isopropyle, octanoate de cétéaryle (10/90)
30	CARBOPOL 1342 <sup>R</sup> Société GOODRICH	: Copolymère acide acrylique/ C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> alkylacrylate (Dénomination CTFA: Acrylates/ C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> alkylacrylate crosspolymer)
	CAFEINE <sup>R</sup> Société PROLABO	: Caféine

	MEXORYL SN <sup>R</sup> Société CHIMEX	: Thiolanediol = transthiolane diol-3,4 S - dioxyde
5	PEMULEN TR 1 <sup>R</sup> Société GOODRICH	: Copolymère acide acrylique/ C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> alkylacrylate (Dénomination CTFA: Acrylates/ C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> alkylacrylate crosspolymer)
10	PEMULEN TR 2 <sup>R</sup> Société GOODRICH	: Copolymère acide acrylique/ C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> alkylacrylate (Dénomination CTFA: Acrylates/ C <sub>10</sub> -C <sub>30</sub> alkylacrylate crosspolymer)
15	SIDEPALINE BC 115 <sup>R</sup> Société GEERAERT-MATTHYS	: Huile de vaseline
	VASELINE BLANCHE <sup>R</sup> (Pt de goutte 52°)	: Vaseline
20	Société AIGLON	
	NOREMULSOL G5 <sup>R</sup> Société VERLEY	: Acide stéarique, distéarate d'aluminium, sulfate de sodium (56/39/5)
25	PRODUIT AB <sup>R</sup> Société SEPPIC	: Lécithine de moëlle de bovidés
	ALLUGEL 44M <sup>R</sup> Société BARLOCHER	: Stéarate d'aluminium
30	PROTEGIN X <sup>R</sup> Société GOLDSCHMIDT	: Huile minérale / vaseline / ozokérite / oléate de glycéryle / alcool de lanoline
35	LECINOL S10 (NIKKOL)	: Lécithine hydrogénée



### REVENDICATIONS

1. Emulsion triple eau/huile/eau gélifiée, caractérisée par le fait qu'elle comporte :

5 (A) une phase grasse comprenant au moins une cire de point de fusion égal ou supérieur à 60°C, constituant avec une phase aqueuse, l'émulsion primaire E/H;

(B) une huile de dilution;

10 (C) une phase aqueuse externe continue gélifiée, comprenant au moins un gélifiant à chaîne grasse du type copolymère acide ou anhydride d'acide carboxylique monoéthylénique en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>/ester acrylique à chaîne grasse;

émulsion triple dans laquelle la quantité de phase grasse provenant de l'émulsion E/H est comprise entre 1 et 30% et la quantité de cire(s) de point de fusion égal ou supérieur à 60°C, est  
15 comprise entre 0,2 et 10%, sur la base du poids total de l'émulsion triple.

2. Emulsion triple selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la quantité de phase grasse dans l'émulsion primaire E/H est supérieure à 35% en poids.

20 3. Emulsion triple selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que la phase aqueuse externe gélifiée comporte, en outre, un autre gélifiant choisi parmi les polymères carboxyvinyles, les polyméthacrylates de glycéryle, les carraghénanes et les gommes de xanthane.

25 4. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la phase aqueuse externe gélifiée contient en outre des glycols, des neutralisants, des conservateurs, des colorants, des parfums, des substances actives, des filtres solaires et des hydratants.

30 5. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la phase grasse de l'émulsion primaire E/H comprend, en outre, des cires de point de fusion inférieur à 60°C telles que des cires minérales, des cires d'origine animale, la lanoline ou ses dérivés, des huiles hydrogénées concrètes à 25°C, des huiles  
35 minérales, des huiles d'origine animale, des huiles végétales, des

esters d'acides gras, des esters dérivés d'acide lanolique, des alcools gras.

5 6. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par le fait que la phase aqueuse de l'émulsion primaire comprend, outre de l'eau, des hydratants, des polyols, des substances actives, des conservateurs, des filtres solaires, des parfums et des colorants.

10 7. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que l'émulsion primaire E/H comprend au moins un émulsionnant choisi parmi les tensio-actifs anioniques, tels que les sels métalliques ou les sels organiques d'acides gras contenant 12 à 18 atomes de carbone, les sels alcalins ou les sels de bases organiques des acides alkylsulfuriques et alkylsulfoniques contenant 12 à 18 atomes de carbone, des acides alkylarylsulfoniques dont la chaîne alkyle contient 6 à 8 atomes de carbone, les éthersulfates, et les 15 tensio-actifs non-ioniques polyalcooxylés et/ou polyglycérolés.

20 8. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée par le fait que l'émulsion primaire E/H contient un co-émulsionnant choisi parmi les lécithines hydrogénées ou non, et des sels minéraux stabilisants.

25 9. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que l'huile de dilution est choisie parmi les huiles minérales, les huiles d'origine animale, les huiles végétales, les esters d'acides gras et les esters dérivés d'acide lanolique.

30 10. Emulsion triple selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait qu'elle comprend, par rapport au poids total de l'émulsion triple, 0,02 à 0,7% en poids d'émulsionnant(s) E/H, 0,2 à 10% en poids de cire(s) de point de fusion égal ou supérieur à 60°C, 5 à 20% en poids d'huile(s), 0,5 à 20% en poids de cire(s) de point de fusion inférieur à 60°C, 0,1 à 3% de gélifiant à chaîne grasse, des neutralisants, des co-émulsionnants de l'émulsion primaire, ainsi qu'éventuellement des substances actives cosmétologiques ou dermatologiques, et tout autre adjuvant habituellement utilisé en cosmétique, le complément étant constitué par de l'eau.

35 11. Procédé de préparation d'une émulsion triple eau/huile/eau

gélifiée selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que, dans un premier temps, on réalise l'émulsion primaire E/H en ajoutant une phase aqueuse à une phase grasse contenant au moins une cire de point de fusion égal ou supérieur à 60°C, dans un deuxième temps, on dilue l'émulsion primaire obtenue précédemment avec une huile identique à ou différente de celle utilisée dans l'émulsion primaire et enfin, on réalise l'émulsion triple par addition de l'émulsion primaire diluée obtenue précédemment à une seconde phase aqueuse externe continue gélifiée contenant un gélifiant à chaîne grasse, émulsion triple dans laquelle la quantité de cire de point de fusion égal ou supérieur à 60°C, est comprise entre 0,2 et 10% en poids, et la quantité de phase grasse provenant de l'émulsion E/H est comprise entre 1 et 30% en poids, sur la base du poids total de l'émulsion triple.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait qu'on introduit des adjuvants habituellement utilisés en cosmétique et/ou au moins une substance active dans l'une quelconque des phases constitutives de l'émulsion triple ou dans l'émulsion triple finale après sa réalisation.

13. Composition cosmétique destinée à être appliquée sur la peau ou les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend une émulsion triple telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

14. Composition destinée à être utilisée en dermatologie et contenant des agents dermatologiquement actifs, caractérisée par le fait que son support est constitué par une émulsion triple telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 10.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FR 9208870  
FA 475758

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
E	EP-A-0 507 693 (L'OREAL) 7 Octobre 1992 * le document en entier * ---	1-14
A,D	EP-A-0 268 164 (THE B.F. GOODRICH COMPANY) 25 Mai 1988 * le document en entier * ---	1-4
A,D	EP-A-0 345 075 (UNILEVER PLC) 6 Décembre 1989 * le document en entier * ---	1-14
A	EP-A-0 174 377 (MEIJI MILK PRODUCTS COMPANY LIMITED) 19 Mars 1986 * le document en entier * ---	1-14
A	FR-A-2 326 914 (THE LION DENTIFRICE CO. LTD) 6 Mai 1977 * le document en entier * ---	1-14
A	EP-A-0 446 094 (L'OREAL) 11 Septembre 1991 * le document en entier * -----	1-14
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. CL5)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche 11 MARS 1993		Examineur GAC G.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant		

EPO FORM 1503 03.92 (P0413)

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 7 :  
**A61K 7/00****A1**

(11) Numéro de publication internationale:

**WO 00/21491**

(43) Date de publication internationale:

**20 avril 2000 (20.04.00)**(21) Numéro de la demande internationale: **PCT/FR99/02361**(22) Date de dépôt international: **4 octobre 1999 (04.10.99)**(30) Données relatives à la priorité: **FR 98/12622 8 octobre 1998 (08.10.98)**(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): **L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).**(72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): **ROULIER, Véronique [FR/FR]; 14, rue Pierre Dupont, F-75010 Paris (FR). QUEMIN, Eric [FR/FR]; 20 bis, rue d'Artois, F-93290 Tremblay en France (FR).**(74) Mandataire: **RASSON, Catherine; L'Oréal - DPI, 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).**(81) Etats désignés: **BR, CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).****Publiée***Avec rapport de recherche internationale.*(54) Title: **STABLE OIL-IN-WATER EMULSION, METHOD FOR PREPARING SAME AND USE IN COSMETICS AND DERMATOLOGY**(54) Titre: **EMULSION HUILE-DANS-EAU STABLE, SON PROCÉDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION DANS LES DOMAINES COSMÉTIQUE ET DERMATOLOGIQUE**

## (57) Abstract

The invention concerns an emulsion comprising an oily phase dispersed in an aqueous phase, characterised in that the oily phase globules have an average size less than 20 microns, the oily phase constitutes at least 15 wt. % relative to the emulsion total weight and the aqueous phase contains at least a copolymer consisting of a majority fraction of C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> carboxylic acid monomer with mono-olefin unsaturation or its anhydride and a minority fraction of an acrylic acid fatty chain ester monomer, and is surfactant-free. The invention also concerns the use of said emulsion in cosmetics and/or dermatology, in particular for the treatment, protection, care and/or cleaning of the skin, mucous membranes and/or hair, and/or as make-up for the skin and/or mucous membranes. The invention further concerns a method for preparing said emulsion, which consists in introducing under pressure the oily phase into the aqueous phase containing the copolymer, through a porous hydrophilic glass membrane having an average pore size ranging from 0.1 to 5 µm and preferably from 0.3 to 3 µm, under pressure higher than critical pressure.

## (57) Abrégé

L'invention se rapporte à une émulsion comportant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, caractérisée en ce que les globules de la phase huileuse ont une taille moyenne inférieure à 20 microns, en ce que la phase huileuse constituée au moins 15% en poids par rapport au point total de l'émulsion et en ce que la phase aqueuse contient au moins un copolymère constitué d'une fraction majoritaire de monomère acide carboxylique monooléfiniquement insaturé en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> ou de son anhydride et d'une fraction minoritaire de monomère ester à chaîne grasse d'acide acrylique, et en ce qu'elle est exempte de tensioactif. La invention se rapporte aussi à l'utilisation de ladite émulsion dans les domaines cosmétique et/ou dermatologique, notamment pour le traitement, la protection, le soin et/ou le nettoyage de la peau, des muqueuses et/ou les cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des muqueuses. L'invention se rapporte par ailleurs à un procédé de préparation de ladite émulsion, consistant à introduire sous pression la phase huileuse dans la phase aqueuse contenant le copolymère, à travers une membrane en verre poreux hydrophile ayant une taille moyenne de pores allant de 0,1 à 5 µm et de préférence de 0,3 à 3 µm, sous une pression supérieure à la pression critique.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CJ	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroon		démocratique de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

**Emulsion huile-dans-eau stable, son procédé de fabrication et son utilisation dans les domaines cosmétique et dermatologique**

- 5 L'invention se rapporte à une émulsion huile-dans-eau (H/E) stable, comportant des globules d'huile ayant une taille moyenne inférieure à 20 microns et contenant au moins 15 % de phase huileuse et au moins un copolymère d'acide carboxylique à chaîne grasse. L'invention se rapporte aussi au procédé de préparation d'une telle émulsion et à son utilisation dans les domaines cosmétique et/ou dermatologique.
- 10 Pour diverses raisons liées en particulier à leur grand confort d'utilisation et à leur fraîcheur, les compositions cosmétiques se présentent le plus souvent sous la forme d'une émulsion du type huile-dans-eau, comportant une phase huileuse dispersée de manière homogène dans une phase aqueuse. Dans ces émulsions classiques, la taille des globules constituant la phase grasse est généralement supérieure à plusieurs
- 15 dizaines de microns. De telles émulsions peuvent avoir des propriétés cosmétiques (toucher huileux) et physiques (stabilité) insuffisantes. L'insuffisance de stabilité se traduit par l'apparition d'un phénomène de séparation (déphasage) entre les phases aqueuse et huileuse de l'émulsion. Cette instabilité nuit à la conservation des émulsions.
- 20 Pour obtenir une émulsion stable, il est nécessaire d'y ajouter des agents émulsionnants (ou tensioactifs) qui se mettent à l'interface des phases aqueuse et huileuse. Toutefois, la présence de tensioactifs a plusieurs inconvénients, notamment elle nécessite le plus souvent de fabriquer l'émulsion à chaud, ce qui limite notamment
- 25 la nature des actifs à introduire dans l'émulsion. En particulier, ce procédé exclut l'emploi d'actifs thermosensibles. Aussi, cherche-t-on à s'affranchir des tensioactifs. Par ailleurs, les tensioactifs peuvent entraîner des irritations, en particulier chez les personnes ayant une peau sensible.
- 30 La demanderesse a découvert, de manière inattendue, que l'on pouvait préparer des émulsions ayant un taux important de phase huileuse et exempte de tensioactif, en ayant des globules d'huile ayant une taille moyenne inférieure à 20 microns et en utilisant un copolymère constitué d'une fraction majoritaire de monomère acide carboxylique monooléfiniquement insaturé en  $C_3-C_6$  ou de son anhydride et d'une
- 35 fraction minoritaire de monomère ester à chaîne grasse d'acide acrylique.
- La présente invention a donc pour objet une émulsion comportant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, caractérisée en ce que les globules de la phase huileuse ont une taille moyenne inférieure à 20 microns, en ce que la phase huileuse
- 40 constitue au moins 15 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion et en ce que la phase aqueuse contient au moins un copolymère constitué d'une fraction majoritaire de monomère acide carboxylique monooléfiniquement insaturé en  $C_3-C_6$  ou de son anhydride et d'une fraction minoritaire de monomère ester à chaîne grasse d'acide acrylique, et en ce qu'elle est exempte de tensioactif.
- 45 Certes, il est connu d'utiliser des polymères à chaîne grasse pour stabiliser une émulsion, mais quand la quantité d'huile est trop importante, l'émulsion a néanmoins tendance à se déstabiliser au cours du temps. Selon la présente invention, on obtient une bonne stabilité même en présence d'une quantité importante d'huile du fait que les
- 50 globules d'huile ont une taille suffisamment petite. En outre, ces globules d'huile sont monodispersées, c'est-à-dire qu'elles ont pratiquement toutes la même taille, au

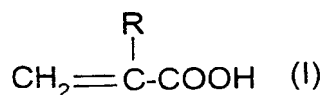
contraire des émulsions de l'art antérieur dont les particules de phase dispersée ont souvent des tailles assez diverses.

5 Les copolymères utilisés dans l'émulsion de l'invention ont l'avantage, par rapport aux tensioactifs habituellement utilisés, non seulement de stabiliser l'émulsion mais aussi de la gélifier. En outre, contrairement aux tensioactifs, ils ne pénètrent pas dans la peau, ce qui réduit considérablement le risque d'irritation.

10 Les copolymères utilisés dans les émulsions conformes à la présente invention sont préparés en polymérisant une quantité prépondérante de monomère acide carboxylique monooléfiniquement insaturé ou de son anhydride, à une quantité plus faible de monomère ester acrylique à chaîne grasse. On entend par chaîne grasse un radical alkyle linéaire ou ramifiée, comportant de 8 à 30 atomes de carbone.

15 La quantité de monomère acide carboxylique ou de son anhydride va de préférence de 80 à 98 % en poids et plus particulièrement de 90 à 98 % en poids tandis que l'ester acrylique est présent dans des quantités allant de 2 à 20 % en poids et plus particulièrement de 1 à 10 % en poids, les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des deux monomères.

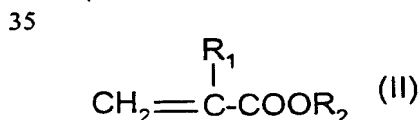
20 Les monomères carboxyliques préférentiels sont choisis parmi ceux répondant à la formule (I) suivante :



25 où R désigne l'hydrogène, un halogène, un groupe hydroxyle, un groupe lactone, un groupe lactame, un groupe cyanogène (-C=N), un groupe alkyle monovalent, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un groupe aralkyle ou un groupe cycloaliphatique.

30 Les monomères carboxyliques particulièrement préférés sont choisis parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou leurs mélanges.

Les monomères esters acryliques à chaîne grasse sont préférentiellement choisis parmi ceux répondant à la formule (II) suivante :



40 où R<sub>1</sub> est choisi dans le groupe formé par l'hydrogène, le radical méthyle et le radical éthyle, et R<sub>2</sub> est un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>.

Les monomères esters particulièrement préférés sont ceux pour lesquels R<sub>1</sub> est l'hydrogène ou un radical méthyle et R<sub>2</sub> est un groupe alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>.

45 Le copolymère utilisé dans l'émulsion de l'invention peut être éventuellement réticulé à l'aide d'un agent réticulant utilisé en une quantité allant de 0,1 à 4 %, de préférence de 0,2 à 1 % en poids par rapport au poids total de monomères carboxyliques et de monomères esters acryliques. L'agent réticulant peut être choisi notamment parmi les monomères polymérisables contenant un groupe CH<sub>2</sub>=C- polymérisable et au moins



un autre groupe polymérisable, dont les liaisons insaturées ne sont pas conjuguées l'une par rapport à l'autre.

5 Ces copolymères sont décrits dans le document EP-A-0268164 et sont obtenus selon les méthodes de préparation décrites dans ce même document.

10 On utilise plus particulièrement les copolymères présentant une viscosité mesurée au viscosimètre BROOKFIELD dans une solution d'eau à 2% et à 25° C, inférieure ou égale à 5000 cPs (5 Pa.s) et plus préférentiellement de l'ordre d'environ 3000 cPs (3 Pa.s), et plus spécialement les copolymères acrylate/C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>-alkylacrylate tels que les produits vendus sous les noms PEMULEN TR1, PEMULEN TR2 et CARBOBOL 1382 par la Société GOODRICH, ou bien leurs mélanges.

15 Le copolymère est utilisé dans l'émulsion conforme à l'invention dans des concentrations allant de préférence de 0,1 à 4 % en poids et plus particulièrement de 0,1 à 2 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

20 L'émulsion de l'invention est exempte de tensioactif. Ainsi, du fait de l'absence de tensioactif, cette émulsion présente l'avantage de permettre l'incorporation d'actifs thermosensibles et de ne pas être irritante pour les peaux particulièrement sensibles.

25 Par ailleurs, la taille moyenne des globules de la phase huileuse, mesurée en nombre par une méthode de diffraction laser, est inférieure à 20 microns, et elle va de préférence de 0,5 à 15 microns. Du fait de la finesse de ces globules d'huile, l'émulsion obtenue présente des qualités sensorielles et visuelles particulièrement satisfaisantes.

30 La nature de la phase huileuse de l'émulsion selon l'invention n'est pas critique. La phase huileuse peut ainsi être constituée par tous les corps gras et notamment les huiles, classiquement utilisés dans les domaines cosmétique et dermatologique.

35 Parmi les huiles utilisables dans l'émulsion de l'invention, on peut notamment citer par exemple les huiles végétales (jojoba, avocat), les huiles minérales (vaseline), les huiles de synthèse (palmitate d'éthylhexyle, myristate d'isopropyle), les huiles de silicone volatiles (cyclométhicone) ou non volatiles et les huiles fluorées. Les autres corps gras susceptibles d'être présents dans la phase huileuse peuvent être par exemple les acides gras, les alcools gras et les cires (cire liquide de jojoba).

40 La phase huileuse de l'émulsion peut représenter de 15 à 45 % en poids et mieux de 20 à 30 % en poids du poids total de l'émulsion.

45 L'émulsion selon l'invention peut être utilisée dans tous les domaines où ce type de forme galénique est intéressant, et notamment dans les domaines cosmétique et dermatologique. Quand elle constitue une composition cosmétique et/ou dermatologique, elle contient, en outre, avantageusement un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec la peau, les muqueuses, les ongles et/ou les cheveux.

50 Les émulsions, objet de l'invention, trouvent leur application dans un grand nombre de traitements cosmétiques et/ou dermatologiques de la peau, des muqueuses et des cheveux, y compris le cuir chevelu, notamment pour la protection, le soin, le nettoyage et/ou le maquillage de la peau et/ou des muqueuses, pour la protection, le soin et/ou le

nettoyage des cheveux et/ou pour le traitement thérapeutique de la peau, des cheveux et/ou des muqueuses (lèvres).

5 Les émulsions selon l'invention peuvent par exemple être utilisées comme produits de soin et/ou de nettoyage pour le visage sous forme de crèmes ou de laits ou comme produits de maquillage (peau et lèvres) par incorporation de charges, de pigments ou de colorants.

10 Aussi, l'invention a encore pour objet l'utilisation cosmétique de l'émulsion telle que définie ci-dessus pour le traitement, la protection, le soin et/ou le nettoyage de la peau, des muqueuses et/ou les cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des muqueuses.

15 L'invention a aussi pour objet l'utilisation de l'émulsion telle que définie ci-dessus pour la fabrication d'une composition dermatologique destinée au traitement et/ou à la protection de la peau, des muqueuses et/ou les cheveux.

20 En outre, de façon connue, les émulsions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituels dans le domaine cosmétique ou dermatologique, tels que des actifs hydrophiles ou lipophiles, des conservateurs, des antioxydants, des parfums, des solvants, des charges, des filtres, des matières colorantes, des agents basiques (triéthanolamine) ou acides et encore des vésicules lipidiques. Ces adjuvants sont utilisés dans les proportions habituelles dans le domaine cosmétique ou dermatologique, et par exemple de 0,01 à 30 % du poids total de l'émulsion, et ils sont, 25 selon leur nature, introduits dans la phase aqueuse ou dans la phase huileuse de l'émulsion, ou encore dans des vésicules. Ces adjuvants ainsi que leurs concentrations doivent être tels qu'ils ne modifient pas la propriété recherchée pour l'émulsion.

30 Si l'on souhaite obtenir une émulsion moins fluide, on peut y ajouter un ou plusieurs gélifiants comme les argiles, les gommes polysaccharides (gomme de xanthane), les polymères carboxyvinyles ou carbomers. Ces gélifiants sont utilisés à des concentrations allant de 0,1 à 10 %, de préférence 0,1 à 5 % et mieux de 0,1 à 3 % du poids total de la composition.

35 Les émulsions de l'invention peuvent éventuellement être exemptes de solvant. Ceci va aussi dans le sens d'une émulsion peu agressive et non irritante susceptible d'être utilisée par des personnes à peau sensible. Toutefois, si nécessaire, elles peuvent contenir un solvant, notamment un alcool inférieur comportant de un à six atomes de carbone, plus particulièrement l'éthanol. La quantité de solvant peut aller jusqu'à 30 % 40 du poids total de la composition.

45 Les émulsions selon l'invention peuvent être préparées par tout moyen approprié permettant d'obtenir des tailles de globules huileux inférieures à 20 microns. Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, elles sont préparées en utilisant une membrane microporeuse, cette technique permettant d'obtenir une taille de globules particulièrement adaptée au but de l'invention et notamment des globules d'huile calibrées, monodispersées. Une telle technique est décrite par exemple dans le document EP-A-546174.

50 Aussi, l'invention a encore pour objet un procédé de fabrication de l'émulsion telle que définie ci-dessus, consistant à introduire sous pression la phase huileuse dans la phase aqueuse contenant le copolymère, à travers une membrane en verre poreux

hydrophile ayant une taille moyenne des pores allant de 0,1 à 5  $\mu\text{m}$  et de préférence de 0,3 à 3  $\mu\text{m}$ , à une pression supérieure à la pression critique.

De préférence, la membrane est préalablement traitée sous vide et aux ultrasons dans de l'eau déminéralisée contenant environ 2 grammes par litre de phase aqueuse de la composition selon l'invention, ce traitement durant environ une heure.

On entend par "pression critique" la pression minimum nécessaire pour l'introduction d'une phase dispersée dans une phase continue à travers une membrane de verre poreuse ayant une taille de pores déterminée. La pression critique (en kPa) est définie par l'équation suivante :

$$P_c = 4\gamma_{ow}\cos\theta/D_m,$$

dans laquelle  $\gamma_{ow}$  est la tension interfaciale (mN/m),  $\theta$  est l'angle de contact (rad) et  $D_m$  est la taille moyenne des pores ( $\mu\text{m}$ ) de la membrane de verre poreuse.

Dans le procédé de l'invention, la pression utilisée est de préférence de  $P_c + 20$  kPa.

On peut utiliser par exemple une membrane ayant une taille de pores allant de 0,1 à 5  $\mu\text{m}$  en utilisant une pression allant de préférence de 350 à 30 kPa (3,5 à 0,3 bars). De préférence, la membrane utilisée a une taille de pores de 0,3  $\mu\text{m}$ , de 0,7  $\mu\text{m}$  ou de 2,8  $\mu\text{m}$  et on utilise alors une pression allant respectivement de 220 à 320 kPa (2,2 à 3,2 bars), de 140 à 200 kPa (1,4 à 2 bars) et de 30 à 70 kPa (0,3 à 0,7 bars).

Les exemples suivants illustrent l'invention. Dans ces exemples, les pourcentages sont donnés en poids.

#### Exemple 1 :

30

##### *Phase A*

Pemulen TR2	0,75	%
Triéthanolamine	0,75	%
Conservateurs	0,2	%
Eau déminéralisée	qsp 100	%

35

##### *Phase B*

Huile de silicone volatile (cyclopentasiloxane)	20	%
---	----	---

Mode opératoire : Une membrane ayant une taille de pores de 0,7  $\mu\text{m}$  est immergée dans un litre d'eau déminéralisée contenant 2 grammes de phase A, puis elle est mise sous vide et aux ultrasons pendant une heure.

Après ce traitement de la membrane, la phase A est pompée pour passer à l'intérieur de la membrane. La phase B est mise sous pression jusqu'à la pression critique de 170 kPa (1,7 bars). On émulsionne ensuite la phase B dans la phase A sous une pression de 190 kPa (1,9 bars).

On obtient une émulsion très fine et très agréable à l'application.

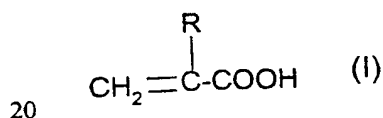
50

## REVENDEICATIONS

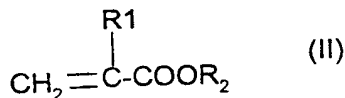
1. Emulsion comportant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, caractérisée en ce que les globules de la phase huileuse ont une taille moyenne inférieure à 20 microns, en ce que la phase huileuse constitue au moins 15 % en poids par rapport au poids total de l'émulsion et en ce que la phase aqueuse contient au moins un copolymère constitué d'une fraction majoritaire de monomère acide carboxylique monooléfiniquement insaturé en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> ou de son anhydride et d'une fraction minoritaire de monomère ester à chaîne grasse d'acide acrylique, et en ce qu'elle est exempte de tensioactif.

2. Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité de monomère acide carboxylique ou de son anhydride dans le copolymère varie de 80 à 98 % en poids et que la quantité de monomère ester varie de 20 à 2 % en poids, les pourcentages en poids étant exprimés par rapport au poids total des deux monomères.

3. Emulsion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le monomère acide carboxylique est un composé de formule (I) :



où R désigne l'hydrogène, un halogène, un groupe hydroxyle, un groupe lactone, un groupe lactame, un groupe cyanogène, un groupe alkyle monovalent, un groupe aryle, un groupe alkylaryle, un groupe aralkyle ou un groupe cycloaliphatique et que le monomère ester est un composé de formule (II) :



où R<sub>1</sub> est choisi dans le groupe formé par l'hydrogène, un radical méthyle et un radical éthyle et R<sub>2</sub> est un groupe alkyle en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>.

4. Emulsion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le monomère acide carboxylique est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique ou leurs mélanges, et que le monomère ester est choisi parmi les monomères de formule (II) dans laquelle R<sub>1</sub> est l'hydrogène ou le radical méthyle et R<sub>2</sub> est un groupe alkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>.

5. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le copolymère est présent en une quantité allant de 0,1 à 4 % en poids et de préférence de 0,1 à 2 % en poids du poids total de l'émulsion.

6. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la taille moyenne des globules de la phase huileuse va de 0,5 à 15 microns.

7. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase huileuse de l'émulsion représente de 15 à 45 % en poids et de préférence de 20 à 30 % en poids du poids total de l'émulsion.

8. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition cosmétique et/ou dermatologique.
9. Emulsion selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif choisi parmi les actifs hydrophiles, les actifs lipophiles, les conservateurs, les antioxydants, les parfums, les solvants, les charges, les filtres solaires, les pigments, les matières colorantes, les agents basiques, les agents acides, les vésicules lipidiques et les gélifiants.
10. Utilisation cosmétique de l'émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour le traitement, la protection, le soin et/ou le nettoyage de la peau, des muqueuses et/ou les cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des muqueuses.
11. Utilisation de l'émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la fabrication d'une composition dermatologique destinée au traitement et/ou à la protection de la peau, des muqueuses et/ou les cheveux.
12. Procédé de fabrication d'une émulsion telle que définie dans les revendications 1 à 9, consistant à introduire sous pression la phase huileuse dans la phase aqueuse contenant le copolymère, à travers une membrane en verre poreux hydrophile ayant une taille moyenne de pores allant de 0,1 à 5  $\mu\text{m}$  et de préférence de 0,3 à 3  $\mu\text{m}$ , à une pression supérieure à la pression critique.
13. Procédé de fabrication selon la revendication 12, caractérisé en ce que la pression va de 30 à 350 kPa.



1

2

3

4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/FR 99/02361

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <sup>6</sup>:

CIB 7 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

CIB 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 693 733 A (L'OREAL) 21 January 1994 (21.01.94) Page 3, line 12-page 7, line 21; Claims 1-14  -----	1-4, 6-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 15 December 1999 (15.12.99)	Date of mailing of the international search report 23 December 1999 (23.12.99)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
**PCT/FR 99/02361**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2693733    A	21-01-1994	AU    670448 B	18-07-1996
		AU    4573293 A	14-02-1994
		CA    2140454 A	03-02-1994
		DE    69304705 D	17-10-1996
		DE    69304705 T	23-01-1997
		EP    0650352 A	03-05-1995
		ES    2091625 T	01-11-1996
		WO    9402120 A	03-02-1994
		JP    7509177 T	12-10-1995
		US    5798108 A	25-08-1998



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 99/02361

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où des documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR-2-693-733 A-(L'OREAL) 21 janvier 1994 (1994-01-21) page 3, ligne 12 -page 7, ligne 21; revendications 1-14 -----	1-4, 6-11

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 décembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/12/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 6818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fouquier, J-P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 99/02361

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2693733 A	21-01-1994	AU 670448 B	18-07-1996
		AU 4673293 A	14-02-1994
		CA 2140454 A	03-02-1994
		DE 69304705 D	17-10-1996
		DE 69304705 T	23-01-1997
		EP 0650352 A	03-05-1995
		ES 2091625 T	01-11-1996
		WO 9402120 A	03-02-1994
		JP 7509177 T	12-10-1995
		US 5798108 A	25-08-1998

# TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

WO 00/21491  
PCT/FR99/02361

PCT

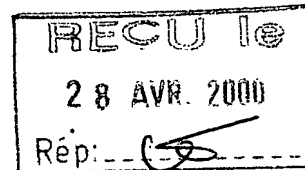
## AVIS INFORMANT LE DEPOSANT DE LA COMMUNICATION DE LA DEMANDE INTERNATIONALE AUX OFFICES DESIGNES

(règle 47.1.c), première phrase, du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

RASSON, Catherine  
L'Oréal - DPI  
6, rue Bertrand Sincholle  
F-92585 Clichy Cedex  
FRANCE



Date d'expédition (jour/mois/année) 20 avril 2000 (20.04.00)		AVIS IMPORTANT	
Référence du dossier du déposant ou du mandataire OA98245/CR			
Demande internationale no PCT/FR99/02361	Date du dépôt international (jour/mois/année) 04 octobre 1999 (04.10.99)	Date de priorité (jour/mois/année) 08 octobre 1998 (08.10.98)	
Déposant L'OREAL etc			

1. Il est notifié par la présente qu'à la date indiquée ci-dessus comme date d'expédition de cet avis, le Bureau international a communiqué, comme le prévoit l'article 20, la demande internationale aux offices désignés suivants:  
JP, KR, US

Conformément à la règle 47.1.c), troisième phrase, ces offices acceptent le présent avis comme preuve déterminante du fait que la communication de la demande internationale a bien eu lieu à la date d'expédition indiquée plus haut, et le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale à l'office ou aux offices désignés.

2. Les offices désignés suivants ont renoncé à l'exigence selon laquelle cette communication doit être effectuée à cette date:  
BR, CA, EP

La communication sera effectuée seulement sur demande de ces offices. De plus, le déposant n'est pas tenu de remettre de copie de la demande internationale aux offices en question (règle 49.1)a-bis)).

3. Le présent avis est accompagné d'une copie de la demande internationale publiée par le Bureau international le 20 avril 2000 (20.04.00) sous le numéro WO 00/21491

### RAPPEL CONCERNANT LE CHAPITRE II (article 31.2)a) et règle 54.2)

Si le déposant souhaite reporter l'ouverture de la phase nationale jusqu'à 30 mois (ou plus pour ce qui concerne certains offices) à compter de la date de priorité, la demande d'examen préliminaire international doit être présentée à l'administration compétente chargée de l'examen préliminaire international avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité.

Il appartient exclusivement au déposant de veiller au respect du délai de 19 mois.

Il est à noter que seul un déposant qui est ressortissant d'un Etat contractant du PCT lié par le chapitre II ou qui y a son domicile peut présenter une demande d'examen préliminaire international.

### RAPPEL CONCERNANT L'OUVERTURE DE LA PHASE NATIONALE (article 22 ou 39.1))

Si le déposant souhaite que la demande internationale procède en phase nationale, il doit, dans le délai de 20 mois ou de 30 mois, ou plus pour ce qui concerne certains offices, accomplir les actes mentionnés dans ces dispositions auprès de chaque office désigné ou élu.

Pour d'autres informations importantes concernant les délais et les actes à accomplir pour l'ouverture de la phase nationale, voir l'annexe du formulaire PCT/IB/301 (Notification de la réception de l'exemplaire original) et le volume II du Guide du déposant du PCT.

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des C. lombettes 1211 Genève 20, Suisse	Fonctionnaire autorisé J. Zahra
no de télécopieur (41-22) 740.14.35	no de téléphone (41-22) 338.83.38



## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire <b>0A98245/CR</b>	<b>POUR SUITE A DONNER</b> voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° <b>PCT/FR 99/ 02361</b>	Date du dépôt international (jour/mois/année) <b>04/10/1999</b>	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) <b>08/10/1998</b>
Déposant <b>L'OREAL et al.</b>		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau International.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

## 1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la langue, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acides aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remise ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remise ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2.



Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3.



Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

## 4. En ce qui concerne le titre,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

## 5. En ce qui concerne l'abrégé,



le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre II) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

## 6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°



suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
FR 99/02361

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 A61K7/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 693 733 A (L'OREAL) 21 janvier 1994 (1994-01-21) page 3, ligne 12 -page 7, ligne 21; revendications 1-14	1-4, 6-11

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 décembre 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/12/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fouquier, J-P





**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux numéros de familles de brevets

Demande internationale No

/FR 99/02361

Document brevet cité au rapport de recherche	Date d publication	Membre(s) de la famille d brevet(s)	Date de publication
FR 2693733 A	21-01-1994	AU 670448 B	18-07-1996
		AU 4573293 A	14-02-1994
		CA 2140454 A	03-02-1994
		DE 69304705 D	17-10-1996
		DE 69304705 T	23-01-1997
		EP 0650352 A	03-05-1995
		ES 2091625 T	01-11-1996
		WO 9402120 A	03-02-1994
		JP 7509177 T	12-10-1995
		US 5798108 A	25-08-1998



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/FR 99/02361

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/00

According to international Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 693 733 A (L'OREAL) 21 January 1994 (1994-01-21) page 3, line 12 -page 7, line 21; claims 1-14	1-4, 6-11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 1999

Date of mailing of the international search report

23/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

FR 99/02361

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2693733 A	21-01-1994	AU 670448 B	18-07-1996
		AU 4573293 A	14-02-1994
		CA 2140454 A	03-02-1994
		DE 69304705 D	17-10-1996
		DE 69304705 T	23-01-1997
		EP 0650352 A	03-05-1995
		ES 2091625 T	01-11-1996
		WO 9402120 A	03-02-1994
		JP 7509177 T	12-10-1995
		US 5798108 A	25-08-1998



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
**PCT/FR 99/02361**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2693733    A	21-01-1994	AU    670448   B	18-07-1996
		AU    4573293   A	14-02-1994
		CA    2140454   A	03-02-1994
		DE    69304705   D	17-10-1996
		DE    69304705   T	23-01-1997
		EP    0650352   A	03-05-1995
		ES    2091625   T	01-11-1996
		WO    9402120   A	03-02-1994
		JP    7509177   T	12-10-1995
		US    5798108   A	25-08-1998

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/FR 99/02361

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<sup>6</sup>:

CIB 7 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

CIB 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 693 733 A (L'OREAL) 21 January 1994 (21.01.94) Page 3, line 12-page 7, line 21; Claims 1-14	1-4, 6-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
15 December 1999 (15.12.99)

Date of mailing of the international search report  
23 December 1999 (23.12.99)

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer  
Telephone No.





## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> : <b>A61K 7/00</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 00/21491</b>
		(43) Date de publication internationale: 20 avril 2000 (20.04.00)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02361 (22) Date de dépôt international: 4 octobre 1999 (04.10.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/12622                      8 octobre 1998 (08.10.98)                      FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): ROULIER, Véronique [FR/FR]; 14, rue Pierre Dupont, F-75010 Paris (FR). QUEMIN, Eric [FR/FR]; 20 bis, rue d'Artois, F-93290 Tremblay en France (FR). (74) Mandataire: RASSON, Catherine; L'Oréal - DPI, 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: BR, CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>

(54) Title: STABLE OIL-IN-WATER EMULSION, METHOD FOR PREPARING SAME AND USE IN COSMETICS AND DERMATOLOGY

(54) Titre: EMULSION HUILE-DANS-EAU STABLE, SON PROCÉDE DE FABRICATION ET SON UTILISATION DANS LES DOMAINES COSMÉTIQUE ET DERMATOLOGIQUE

## (57) Abstract

The invention concerns an emulsion comprising an oily phase dispersed in an aqueous phase, characterised in that the oily phase globules have an average size less than 20 microns, the oily phase constitutes at least 15 wt. % relative to the emulsion total weight and the aqueous phase contains at least a copolymer consisting of a majority fraction of C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> carboxylic acid monomer with mono-olefin unsaturation or its anhydride and a minority fraction of an acrylic acid fatty chain ester monomer, and is surfactant-free. The invention also concerns the use of said emulsion in cosmetics and/or dermatology, in particular for the treatment, protection, care and/or cleaning of the skin, mucous membranes and/or hair, and/or as make-up for the skin and/or mucous membranes. The invention further concerns a method for preparing said emulsion, which consists in introducing under pressure the oily phase into the aqueous phase containing the copolymer, through a porous hydrophilic glass membrane having an average pore size ranging from 0.1 to 5 µm and preferably from 0.3 to 3 µm, under pressure higher than critical pressure.

## (57) Abrégé

L'invention se rapporte à une émulsion comportant une phase huileuse dispersée dans une phase aqueuse, caractérisée en ce que les globules de la phase huileuse ont une taille moyenne inférieure à 20 microns, en ce que la phase huileuse constituée au moins 15% en poids par rapport au point total de l'émulsion et en ce que la phase aqueuse contient au moins un copolymère constitué d'une fraction majoritaire de monomère acide carboxylique monooléfiniquement insaturé en C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> ou de son anhydride et d'une fraction minoritaire de monomère ester à chaîne grasse d'acide acrylique, et en ce qu'elle est exempte de tensioactif. La invention se rapporte aussi à l'utilisation de ladite émulsion dans les domaines cosmétique et/ou dermatologique, notamment pour le traitement, la protection, le soin et/ou le nettoyage de la peau, des muqueuses et/ou les cheveux, et/ou pour le maquillage de la peau et/ou des muqueuses. L'invention se rapporte par ailleurs à un procédé de préparation de ladite émulsion, consistant à introduire sous pression la phase huileuse dans la phase aqueuse contenant le copolymère, à travers une membrane en verre poreux hydrophile ayant une taille moyenne de pores allant de 0,1 à 5 µm et de préférence de 0,3 à 3 µm, sous une pression supérieure à la pression critique.

